

на стадии промывания. Таким образом, с помощью трилона Б можно удалить ионы металлов из сорбента и, следовательно, увеличить его сорбционную емкость.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хритохин Н. А., Кертман С. В. Гуминосодержащие сорбенты с матрицей на кремнеземной основе для водоочистки и водоподготовки / Чистая вода. Тезисы докладов 4-го научно-практического семинара. Тюмень, 1999. С. 62-65.
2. Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В. и др. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия, 1985. 246 с.
3. Виленский И. И., Комиссаров И. Д. Основные технологические приемы получения гуминовых препаратов / Труды Тюменского сельскохозяйственного института. Т. XIV. Тюмень, 1970. С. 34-47.
4. Комиссаров И. Д., Виленский И. И., Федченко О. И. Извлечение гуминовых веществ из органогенных пород / Труды Тюменского сельскохозяйственного института. Т. XIV. Тюмень, 1970. С. 10-33.
5. Хритохин Н. А., Болотов А. А. Планирование эксперимента. Спецкурс для IV курса хим. факультета. Тюмень: Изд-во ТГУ, 1990. Ч. 1.
6. Темерев С. В. Применение статистических методов планирования в экспериментальных исследованиях: Методические указания. Барнаул: Изд-во Алтайского государственного университета, 1985. 24 с.
7. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Т. 2. М.: Химия, 1970. 456 с.
8. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 293 с.

*Константин Владимирович КИСЕЛЕВ —  
аспирант кафедры разработки  
и эксплуатации нефтяных и газовых  
месторождений ТГНГУ;  
Олег Валерьевич АНДРЕЕВ —  
заведующий кафедрой неорганической  
и физической химии химического  
факультета, доктор химических наук,  
профессор*

УДК 622.276

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОИСК МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ ПРОНИКАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАСТВОРОВ КИСЛОТ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН**

*АННОТАЦИЯ. Рассмотрена проблема низкой проникающей способности водных растворов кислот в пласты с низкой приемистостью и повышенной расчлененностью. Предложены составы и последовательность обработки призабойной зоны скважин. Воздействие на керновый материал составом триметилхлорсилан в изопропиловом спирте дает значительное увеличение проницаемости. Последующая обработка составом 6% мас. — HCl; 1% мас. — HF; 93% — изопропиловый спирт приводит к увеличению проницаемости в 1,8 раза.*

*The problem of low penetrating ability of water solutions of acids in layers with low capacity (injectivity) and boosted ruggedness is observed. The compositions and sequence of critical zone handling of slits (pores) are offered. Action on core material by composition threemetilchlorsilane in isopropanol gives considerable magnification of penetrability. Aftertreatment by composition 6% mass. -HCl; 1% mass. — HF; 93% isopropanol results in magnification of penetrability in 1,8 times.*

Повышение эффективности кислотной обработки призабойной зоны пласта нефтесодобывающих скважин является одной из важнейших составных задач рациональной разработки месторождений. При обработке призабойной зоны пласта кислотными композициями на месторождениях Когалымской группы используют соляную кислоту и ее смесь с плавиковой, чаще называемой в нефтяной промышленности глинокислотой. Эти кислоты являются базовыми для приготовления кислотных составов и применяются в классическом варианте на водной основе. Согласно опыту проведения кислотных обработок [1], порогом, снижающим успешность и эффективность применения водных растворов кислот, является проницаемость  $K_{пр.н} < 0,095-0,130$  мкм<sup>2</sup>. Так, солянокислотные обработки эффективны при средневзвешенной проницаемости пластов  $K_{пр.н} > 0,160$  мкм<sup>2</sup>, обработки глинокислотой при  $K_{пр.н} > 0,095-0,130$  мкм<sup>2</sup>. При обработках коллекторов с проницаемостью  $K_{пр.н} < 0,095$  мкм<sup>2</sup> имеет место низкая проникающая способность кислотных составов, проявляющаяся из-за негативного последствия проникновения водных растворов кислот в поры пласта, особенно в условиях низкой проницаемости и повышенной глинистости коллекторов. Попадающая в процессе обработки в такой коллектор вода удерживается, снижая проницаемость по нефти. Обработки приходится проводить при повышенных давлениях. При этом крепь скважины воспринимает высокие нагрузки, а при растворяющем кислотном воздействии на цементный камень существует высокая вероятность его разрушения в области призабойной зоны пласта [2].

Повышение проникающей способности кислотных составов можно достигнуть путем снижения их поверхностного натяжения на границе с нефтью. Наиболее распространенное применение с этой целью нашли неионогенные поверхностно-активные вещества, например, ОП-10 или неонол АФ<sub>9</sub>-6 (0,1-5,0%) [3]. Применяются также анионоактивные поверхностно-активные вещества и их смесь с неионогенными, например, нефтяные или синтетические сульфонаты в смеси с неонолом [4]. В некоторых случаях применяют предварительную закачку 0,5-1,0% -х растворов неионогенного поверхностно-активного вещества — ОП-10 или превоцела [5]. Отсутствие технологического эффекта при термобарических условиях залегания пластов ряда месторождений «ТПП Когалымнефтегаз» не способствует проявлению положительных качеств известных поверхностно-активных веществ, т. к. при повышенных температурах происходит их термическая деструкция [2].

Цель работы состоит в изыскании новых путей повышения проникающей способности растворов кислот в слабопроницаемые коллектора (пропластки пласта) с повышенным содержанием глинистого материала, за счет использования реагентов, способных снизить поверхностное натяжение и увеличить проницаемость обрабатываемой зоны.

Фильтрационные испытания проводились на установке УИПК-IV, позволяющей определять проницаемость пород для жидкостей, газов и их смесей в пластовых условиях и получать зависимости проницаемости от температуры (до 90 °С), пластового (до 30 МПа) и горного (до 650 МПа) давления. Пределы измерения проницаемости — от 0,001 до 10 мкм<sup>2</sup> при вязкости рабочего агента 1 мПа·с [6].

Известно, что снижение поверхностного натяжения на границе нефть-вода приводит к увеличению проницаемости породы. Снижение поверхностного натяжения достигается использованием взаимных растворителей, т. е. растворителей, одина-



ково хорошо смешивающихся как с нефтью, так и с водой [7]. Такие растворители проявляют и другие, не менее положительные качества: замедляют скорость реакции кислоты с породой, растворяют асфальто-смоло-парафиновые отложения, удаляют рыхлосвязанную воду, облегчают удаление продуктов реакции из породы. Применяют различные кислородсодержащие взаимные растворители [8-10]: нормальные спирты  $C_1 - C_8$ , изопропиловый, изобутиловый, третично бутиловый спирты, целлозольвы и их смеси с октиловым спиртом, глицерин, гликоли и другие соединения.

Из общих закономерностей известно, что при применении взаимно растворяющихся жидкостей, лучшие результаты достигаются в случае, если вязкость жидкости не превышает вязкости нефти при тех же температурных условиях [9]. В лабораторных условиях при комнатной и пластовой температуре определены плотности и вязкости нескольких композиций взаимных растворителей (табл. 1). Сравнение вязкости созданных композиций с вязкостью нефти Тевлинско-Русскинского месторождения показывает, что меньшую вязкость, чем нефть, имеет изопропиловый спирт. В дальнейшем в качестве взаимного растворителя использовался изопропиловый спирт.

Таблица 1

## Результаты определения плотности и вязкости смесей взаимных растворителей

№ п/п	Сод. компонентов во ВЗР, % об.					Плотность, г/см <sup>3</sup>			Дин. вязкость, мПа·с		
	ЭГ	ИБС	ИПС	НБС	БЦ	при температуре, °С			при температуре, °С		
						20	80	85	20	80	85
1.	36,4	36,4	27,2	-	-	0,915	0,860	0,856	7,4	1,4	1,3
2.	33,3	-	-	66,7	-	0,910	0,875	0,873	6,5	1,5	1,5
3.	66,7	-	-	33,3	-	1,020	0,960	0,950	13,5	2,0	1,8
4.	50	-	-	50	-	0,952	0,910	0,890	10,8	1,8	1,7
5.	-	-	50	-	50	0,850	0,780	0,770	2,4	0,8	0,8
6.	-	-	80	-	20	0,807	0,761	0,758	2,5	1,0	0,9
7.	-	-	60	-	40	0,833	0,781	0,777	2,5	0,9	0,8
8.	-	-	40	-	60	0,854	0,814	0,810	2,8	1,1	1,1
9.	-	-	-	-	100	0,899	0,838	0,831	3,2	1,3	1,3
10.	-	-	100	-	-	0,788	0,724	0,720	2,4	0,7	0,6
11.	100	-	-	-	-	1,111	1,077	1,075	20,0	3,5	3,0
12.	-	-	-	100	-	0,807	0,776	0,775	3,2	0,8	0,8
13.	керосин					0,783	0,737	0,734	1,7	0,8	0,7
14.	пласт. нефть (3 БС10) Тевлинско-Русскинского месторождения					0,810	0,766	0,759	3,74	1,54	1,50

*Примечание.* ВЗР — взаимный растворитель ЭГ — этиленгликоль; ИБС — изобутиловый спирт; ИПС — изопропиловый спирт; НБС — нормальный бутиловый спирт; БЦ — бутилцеллозоль

В композиции с изопропиловым спиртом в качестве водопоглощающего и гидрофобизирующего компонента предложено использовать катионактивное поверхностно-активное вещество триметилхлорсилан. Принципиальным отличием «жесткого» кремнийорганического реагента триметилхлорсилана от используемых в промышленной практике составов является его способность вступать в стабильное химическое взаимодействие с породой пласта. В результате этого доставленные в пласт кремнийорганические соединения удерживаются в породе не слабыми адсорбционными силами, а прочными химическими связями. Этот эффект обусловлен способностью кремнийорганических соединений вступать во взаимодействие с гидро-

оксильными группами горной породы, например гидрооксильными группами кристаллогидратов с образованием прочных элементооксидных связей [11]. Указанное взаимодействие приводит к образованию на поверхности поровых каналов практически мономолекулярного слоя полиорганосилоксанового полимера, ориентированного таким образом, что внутрь поровых каналов направлены углеводородные радикалы. Схематическое взаимодействие триметилхлорсилана с породой пласта представлено на рис. 1.

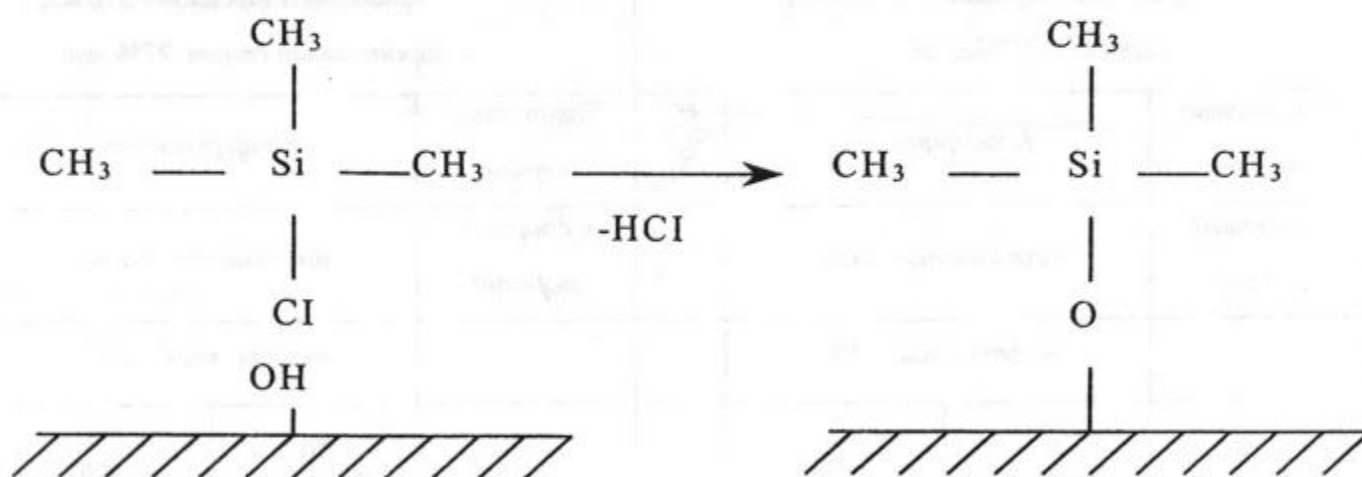


Рис. 1. Взаимодействие триметилхлорсилана с гидрооксильными группами горной породы

Термостойкая пленка, образующаяся на поверхности породы, эффективно замедляет скорость реакции кислоты с растворимыми минералами и придает поверхности гидрофобные свойства, что приводит к облегчению притока нефти в обработанные поры.

Для оценки эффективности использования гидрофобизатора проведено испытание двух композиций: триметилхлорсилан — изопропиловый спирт, триметилхлорсилан — керосин. Композиции построены по принципу: гидрофобизатор в «инертной среде» (гидрофобизатор — взаимный растворитель), гидрофобизатор в «инертной среде» (гидрофобизатор — керосин). Испытание проводили на образцах керна пласта 3 БС10 Тевлинско-Русскинского месторождения, характеризующегося высокой расчлененностью, относительно малыми значениями коэффициента песчаности, низкопроницаемыми коллекторами с высокой гидрофильной способностью.

По данным фильтрационных испытаний (табл. 2.) на модернизированной установке УИПК-IV, установлена эффективность действия триметилхлорсилана, что показано графически (рис. 2). Из зависимости видно, что эффективность чисто гидрофобизирующих обработок триметилхлорсилан в керосине ( $K_2/K_1 > 1$ ,  $K_1, K_2$  — проницаемости по нефти до и после обработки керна материала составами) проявляется при значениях коэффициента начальной проницаемости по нефти выше  $0,060 \text{ мкм}^2$ , что можно считать начальным порогом работы гидрофобизатора. Гидрофобный состав, содержащий взаимный растворитель изопропиловый спирт, дает увеличение проницаемости при гораздо меньших значениях начальной проницаемости, которые составляют величину выше  $0,030 \text{ мкм}^2$ .

Через обработанный гидрофобизатором во взаимном растворителе керна материал прокачен кислотный состав, водная основа которого заменена на взаимный растворитель. Состав кислотного раствора: 6% мас. — HCl; 1% мас. — HF; 93% — изопропиловый спирт. Результаты фильтрационных испытаний прокачки кислотного состава сведены в табл. 3 и представлены на графической зависимости (рис. 2). После прокачки кислотного состава проницаемость образца увеличилась в 1,8 раза по отношению к начальной, при средневзвешенной проницаемости пласта 3 БС10 Тевлинско-Русскинского месторождения  $0,060 \text{ мкм}^2$ .



Таблица 2

Результаты фильтрационных испытаний гидрофобизатора в керосине  
и взаимном растворителе

Состав модельной смеси								
триметилхлорсилан – 3% мас., керосин – 97% мас.					триметилхлорсилан – 3% мас., изопропиловый спирт – 97% мас.			
№ п/п	Количество керна	Коэффициент		$\frac{K_2}{K_1}$	Количество керна	Коэффициент		$\frac{K_2}{K_1}$
	в сборном образце	проницаемости по			в сборном образце	проницаемости по		
		нефти, $\text{мкм}^2 \cdot 10^{-3}$				нефти, $\text{мкм}^2 \cdot 10^{-3}$		
		до обработки, $K_1$	после обработки, $K_2$			до обработки, $K_1$	после обработки, $K_2$	
1.	6	1,92	0,94	0,49	7	2,61	1,75	0,67
2.	7	6,21	3,91	0,63	8	11,07	8,19	0,74
3.	7	14,46	9,83	0,68	6	20,19	17,57	0,87
4.	8	35,50	28,76	0,81	8	42,61	47,72	1,12
5.	6	57,11	58,25	1,02	7	63,62	90,34	1,42
6.	8	77,93	90,41	1,16	8	83,04	126,22	1,52
7.	7	88,89	119,11	1,34	7	93,14	151,82	1,63

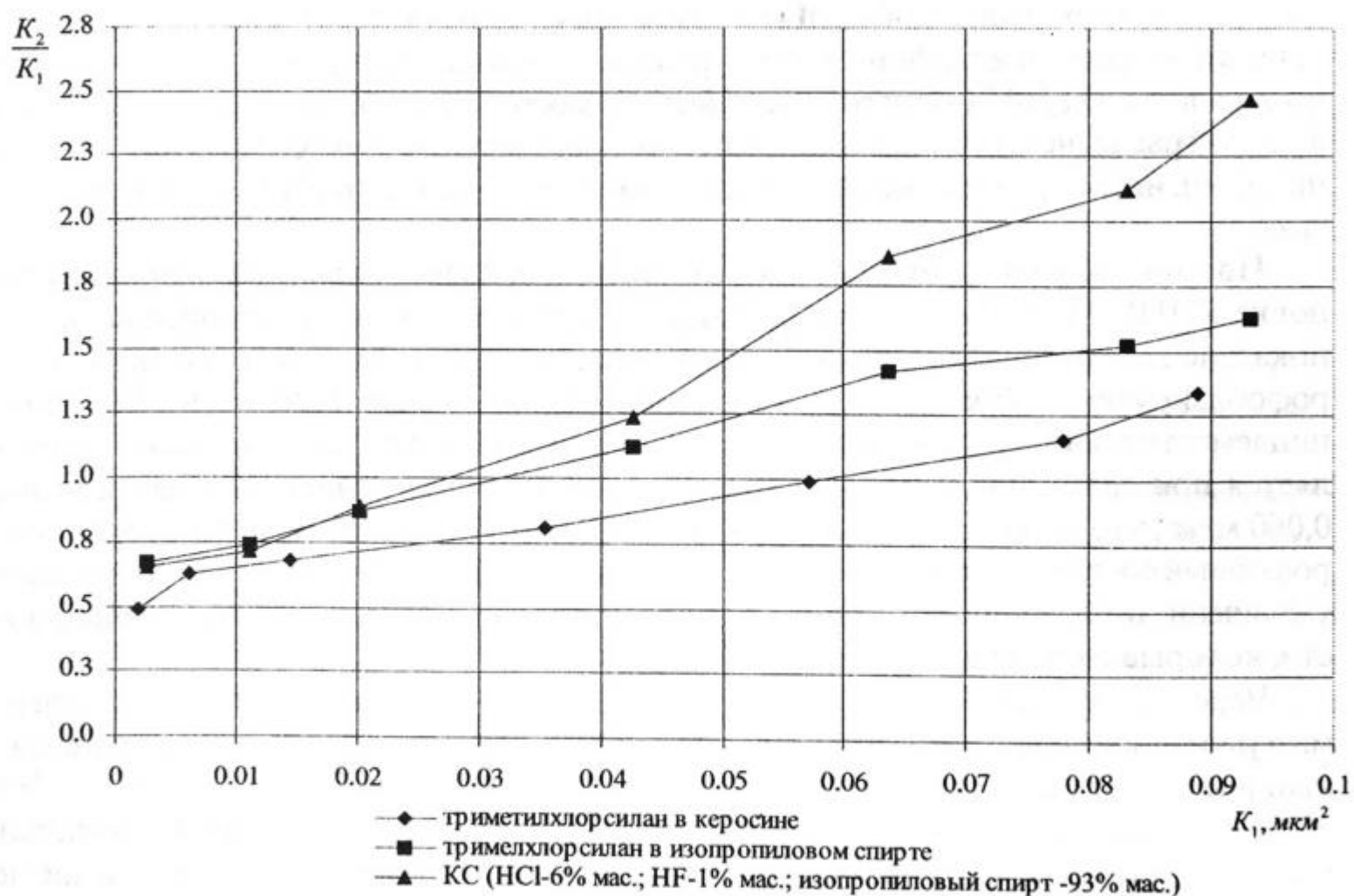


Рис. 2. Зависимость эффективности воздействия составов от начальной проницаемости по нефти

Таблица 3

Результаты фильтрационных испытаний глинокислотного состава на основе взаимного растворителя

Состав модельной смеси				
HCl – 6 % мас., HF – 1 % мас., изопропиловый спирт – 93 % мас.				
№ п/п	Количество кернов в сборном образце	Коэффициент проницаемости по нефти, $\text{мкм}^2 \cdot 10^{-3}$		$\frac{K_2}{K_1}$
		до обработки, $K_1$	после обработки, $K_2$	
1.	7	2,61	1,70	0,65
2.	8	11,07	7,86	0,71
3.	6	20,19	17,97	0,89
4.	8	42,61	57,52	1,35
5.	7	63,62	118,33	1,86
6.	8	83,04	176,04	2,12
7.	7	93,14	223,54	2,40

На основании проведенных лабораторных исследований установлено, что комплексное воздействие поверхностно-активных веществ неионогенного изопропилового спирта и катионоактивного триметилхлорсилана приводит к увеличению проницаемости по нефти, способствует повышению проникающей способности кислотных составов. Воздействие на керны кислотного раствора на основе изопропилового спирта существенно увеличивает проницаемость керна. Предположены возможные механизмы воздействия растворов на керн, приводящие к повышению его проницаемости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вайншток С. М., Калинин В. В., Тарасюк В. М., Некрасов В. И. Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений Когалымского региона. М.: Академия горных наук, 1999. 319 с.
2. Земцов Ю. В., Беседовский Ю. П. Отчет о литературно-патентных исследованиях по теме: «Анализ эффективности разработок по оптимизации применяемых методов ОПЗ в нефтедобывающих скважинах ТПП «Когалымнефтегаз». Когалым, 1998. 179 с.
3. Авт. св. SU № 1571224. Кл. E 21 В 43/27. Оpubл. 15. 06. 90. Способ обработки призабойной зоны пласта.
4. В. Н. Глущенко. К вопросу обработки призабойных зон скважин анионоактивными ПАВ // Нефтяная и газовая промышленность. 1995. № 1. С. 50-53.
5. Авт. св. SU № 1758218. Кл. E 21 В 43/27. Оpubл. 30. 08. 92. Состав для кислотной обработки пласта.
6. Орлов Л. И., Карпов Е. Н., Топорков В. Г. Петрофизические исследования коллекторов нефти и газа. М.: Недра, 1987. 214 с.
7. Киселев К. В. Аналитические исследования по применению взаимных растворителей при интенсификации притока нефти // Известия вузов. Нефть и газ. 2002. № 4. С. 19-21.
8. Комплексный подход к решению проблем кислотных обработок на месторождениях Западной Сибири // Нефтепромысловое дело. 1995. № 7. С. 28-32.
9. Бабалян Г. А., Ованесов Г. П., Палевин А. А. и др. Применение поверхностно-активных веществ с целью увеличения нефтеотдачи. М.: Недра, 1970. 219 с.
10. Пат. РФ № 1834460. Кл. E 21 В 43/27. Оpubл. 07. 06. 95. Состав для обработки призабойной зоны пласта.
11. Жетлухин Ю. Л., Александров В. В., Маслов И. И. Использование эффекта гидрофобизации пород силанами для ограничения обводнения скважин // Нефтепромысловое дело. 1975. № 4. С. 3-5.